

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-144732

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-302150

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 04.11.1997

(72)Inventor : NISHIYAMA TOSHIHIKO

KURIHARA JUNKO

HARADA MANABU

SAKATA KOJI

OKADA SHINAKO

(54) BATTERY COMPOSITE ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery which is increased in capacity and having a large power density with excellent cycle characteristic by including a nitrogenous compound high polymer and a quinone compound as active material in at least one of positive and negative electrodes.

SOLUTION: An active material, consisting of a nitrogenous compound high polymer and a quinone compound, is included in at least one of positive and negative electrodes. The mole ratio of the nitrogenous compound high polymer to the quinone is preferably set to 0.25:0.75-0.75:0.25. The examples of the nitrogenous compound high polymer include an aromatic ring-containing nitrogenous compound high polymer, such as polyaniline, polypyrimidine and the like. Examples of the quinone compound include benzoquinone, anthraquinone and the like. The mixture of the powder of the nitrogenous compound high polymer with the powder of the quinone compound is used as the active material. Alternatively, the nitrogenous compound high polymer is dipped in a solution of the quinone compound, and this is used as the active material. Further, high molecular polymer obtained by polymerizing the nitrogenous compound high polymer under the presence of the quinone compound is used as the active material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3168962

[Date of registration] 16.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-144732

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 M 4/60
4/02
10/40H 0 1 M 4/60
4/02
10/40B
Z

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-302150

(22) 出願日 平成9年(1997)11月4日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 西山 利彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72) 発明者 栗原 淳子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72) 発明者 原山 孝

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 紹男 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用複合電極とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活物質として導電性高分子を用いた電極と、これを用いた二次電池において、容量が大きく、サイクル性に優れ、パワー密度の大きいものを得る。

【解決手段】 電極を構成する正負極の少なくとも一方の電極に、活物質として含窒素化合物高分子とキノン類化合物が含まれている電池用複合電極を形成し、これを用いて電池を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極を構成する正負極の少なくとも一方の電極に、活物質として含窒素化合物高分子とキノン類化合物が含まれていることを特徴とする電池用複合電極。

【請求項 2】 含窒素化合物高分子：キノン類化合物のモル比が、0.25：0.75～0.75：0.25であることを特徴とする請求項 1記載の電池用複合電極。

【請求項 3】 含窒素化合物高分子の粉末とキノン類化合物の粉末とを混合し、これを活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法。

【請求項 4】 含窒素化合物高分子を、キノン類化合物の溶液中に含浸し、これを活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法。

【請求項 5】 含窒素化合物高分子を重合する際に、キノン類化合物存在下で重合反応させた高分子重合体を活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1または2記載の電池用複合電極を用いたことを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電池用電極とこれを用いた電池に関し、特に容量が大きく、サイクル特性に優れ、大きなパワー密度が得られるものである。

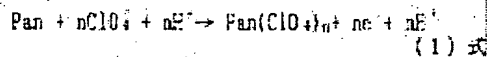
【0002】

【従来の技術】 以下酸化還元反応をするものを活物質とし、この活物質と、必要に応じて導電性付与剤（導電性補助剤）、バインダーを含む活物質層を有するものを電極と称することとする。近年、ポリアセチレン、ポリアニリンなどの導電性高分子が、電気化学的にドーピング、脱ドーピングすることを利用して、軽量で高出力密度の二次電池を構成しようという研究が盛んに行われている。例えばポリアニリンを利用した電池では、正極にポリアニリン、負極にリチウム金属を用いた二次電池が提案されている。このタイプの電池の正極、負極の充電時の反応は以下の式（1）、（2）で与えられる。

【0003】

【化1】

正極（ポリアニリン）



負極（リチウム金属）



【0004】 前記式（1）で示される正極反応においては、ドーバントアニオンのドーブ、脱ドーブ反応が電池反応（酸化還元反応）として利用され、ここでは例えば ClO_4^- がドーバントアニオンとして利用されている。nはドーブ率を表し、例えばポリアニリンの場合、0.5が最大であることが知られている。つぎに前記式

【数1】

$$\text{容量 (mAh/g)} = 26950 \times \left(\frac{\text{反応関与電子数}}{\text{分子量}} \right) \quad (3) \text{式}$$

【0006】 ポリアニリンの場合、分子量（高分子の場合はモノマーユニットの分子量）は92g、反応関与電子数は、前記（1）式からドーブ率を50%として0.5個なので、容量は144mAh/gと計算される。一般に導電性高分子のドーブ、脱ドーブの酸化還元反応は可逆性が良い。これは、高分子マトリックス（導電性高分子）が無機材料に比べて比較的柔軟な構造を有しているため、高分子マトリックス中へのドーバントのドーブ、脱ドーブの際、高分子マトリックスの体積の増大、減少が可逆性良く生じるためである。

【0007】 このようにポリアニリンなどの導電性高分子を活物質として電極に利用した二次電池においては、以下のような3つの問題点が指摘されている。第1の問題点は、この種の電池は、充放電サイクルに伴い、活物質が十分可逆性を有しているのに、電池（電極）として

（1）、式（2）で示される反応式から、正極、負極それぞれの容量（mAh/g）を算出する方法について説明する。正負極の活物質の容量（mAh/g）は、次の式（3）で与えられる。

【0005】

はサイクル性を失う場合があることである。

【0008】 その理由を図1を用いて説明する。図1は集電体1と、この上に設けられた活物質2とカーボンなどの導電性付与剤3がバインダーで成形された活物質層からなる電極の構成を示す説明図である。電池反応は電解質と活物質2との間で生じ、電子は活物質2に接触する集電体1あるいは導電性付与剤3を介して伝達される。したがって良好なサイクル性を得るためには、活物質2の酸化還元反応の可逆性のみならず、導電性付与剤3、集電体1、活物質2間の電子伝導性が維持されてなければならない。

【0009】 導電性高分子を活物質2に利用した場合、電池反応、すなわち充放電反応に伴い、活物質2の体積の膨張収縮が生じる。つまりドーバントアニオンの高分子マトリックス（活物質2（導電性高分子））へのドーブ

(充電)時に体積が膨張、脱ドーブ(放電)時に体積が収縮する。すると体積の膨張、収縮のない集電体1との接触面で界面抵抗が大きくなり、電子伝導性が失われ、結果として活物質2の可逆性が確保されているにも関わらず、電池(電極)としてはサイクル性を失うことになる。

【0010】第2の問題点は、体積あたりの容量が小さいということである。その理由は、導電性高分子を活物

質とした電極はその密度が小さいため、重量当たりの容量に比べて体積当たりの容量は、他の無機材料系活物質と比べて小さくなってしまっているからである。表1は無機材料系活物質と高分子系活物質(有機物)の重量当たりと体積当たりの容量を比較したものである。

【0011】

【表1】

活物質名	密度	重量当たりの容量 (mAh/g)	体積当たりの容量 (mAh/cm ³)
LiCoO ₂	5.1	137	698
LiMn ₂ O ₄	4.3	104	447
ポリアニリン	1.3	144	187

重量当たりの容量×密度＝体積当たりの容量

【0012】表1中、LiCoO₂、LiMn₂O₄は無機材料系活物質の一例、ポリアニリンは高分子系活物質(有機物)の一例である。表1から分かるように、高分子系活物質の重量当たりの容量は無機材料系活物質と比較して遜色ないが、密度が小さいため、体積当たりの容量は小さくなってしまっている。

【0013】第3の問題点はパワー密度である。電池(電極)のパワー密度は、活物質の酸化還元反応速度と電解質中の反応関与イオンの拡散速度で決定されるが、一般的には後者の方が遅いため、電解質中のイオン拡散速度に支配される。電解質中のイオン拡散速度は、イオン半径が小さい方が速い。したがって、前記(1)式で示したようなドーバントアニオンのドーブ、脱ドーブを利用した電池反応においては、比較的イオン半径の大きいClO₄⁻のようなイオンを利用するため、イオン拡散速度が遅くなりパワー密度が小さくなってしまっている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】よって本発明の課題は、活物質として導電性高分子を用いた電極と、これを用いた二次電池において、容量が大きく、サイクル性に優れ、パワー密度の大きいものを得ることにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明の第1の発明は、電極を構成する正負極の少なくとも一方の電極に、活物質として含窒素化合物高分子とキノン類化合物が含まれていることを特徴とする電池用複合電極である。第2の発明は、含窒素化合物高分子：キノン類化合物のモル比が、0.25：0.75～0.75：0.25、さらに好ましくは0.33：0.66～0.66：0.33であることを特徴とする第1の発明に記載の電池用複合電極である。第3の発明は、含窒素化合物高分子の粉末とキノン類化合物の粉末とを混合し、これを活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法である。第4の発明は、含窒素

化合物高分子を、キノン類化合物の溶液に含浸し、これを活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法である。第5の発明は、含窒素化合物高分子を重合する際に、キノン類化合物存在下で重合反応させた高分子重合体を活物質として用いることを特徴とする電池用複合電極の製造方法である。第6の発明は、前記第1または第2の発明に記載の電池用複合電極を用いたことを特徴とする電池である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下図1を利用して本発明の電池用複合電極について説明する。本発明の電極は、例えば集電体1の上に、活物質2と導電性付与剤3とともにバインダーが混合され、成形された活物質層が設けられたものである。そしてこのような電極が、正負極のうち少なくとも一方の電極として用いられ、電解質(電解液)とセパレータを介して、もう一方の電極と対向配置されて電池が構成される。

【0017】本発明において前記集電体1は、金属、あるいはカーボンなど電子伝導性を有する導電性付与剤が配合されたポリスチレンなどの高分子材料からなる導電性シートなどが用いられる。前記活物質2は、キノン類化合物と含窒素化合物高分子との複合物(混合物)からなる複合活物質である。このように複合活物質が用いられているので、本発明の電極を電池用複合電極(単に複合電極、あるいは電極という場合もある)とよび、活物質2に配合される含窒素化合物高分子としては、ポリアニリン、ポリピリジン、ポリピリミジンなどの芳香環含窒素化合物高分子などを例示することができる。キノン類化合物としてはベンゾキノン、アントラキノンなどのキノン基を有する化合物などを例示することができる。

【0018】複合活物質において、含窒素化合物高分子：キノン類化合物のモル比は、0.25：0.75～0.75：0.25、好ましくは0.33：0.66～

0.66:0.33とされる。含窒素化合物のモル分率が0.25未満であるとサイクル性が改善されないことがあり、0.75をこえると容量が低下する場合がある。

【0019】このような電極において、キノン類化合物としてベンゾキノン、含窒素化合物高分子としてポリアニリンを例にとり、電極反応（酸化還元反応）を説明する。図2はベンゾキノンとポリアニリンからなる活物質を用いた複合電極の酸化還元反応を示している。図2に示すように、複合電極中のベンゾキノンは、近接するポリアニリンと酸化還元反応するので、酸化還元反応が促進されると考えられている。このとき複合電極中のベンゾキノンは、ポリアニリンと水素結合を生じており、これにより電極中に固定化され、電解液中への拡散が抑制されている。

【0020】含窒素化合物高分子の添加によるキノン類化合物の電解液中への拡散抑制効果を調べるために、活物質としてベンゾキノン（キノン類化合物）を単独で用いたベンゾキノン単独電極と、ポリアニリン（含窒素化合物高分子）をベンゾキノンと複合した活物質を用いたポリアニリン複合電極を作製し、それぞれを純水中に放置し、経時的に伝導度の変化を測定した結果を図3に示す。図3のグラフからわかるように、ポリアニリン複合電極では、伝導度の変化がキノン単独電極に比べて緩やかである。これは、ポリアニリン複合電極では、ポリアニリンの窒素原子がベンゾキノンのキノン基と水素結合して、本来水溶性のベンゾキノンが電極に固定されているのに対し、ベンゾキノン単独電極では経時的に電極からベンゾキノンの拡散が生じているためである。

【0021】このような構成により、本発明の電池用複合電極においては以下のような3つの作用効果が得られる。

1 サイクル性の改善

第1の作用効果は、活物質（高分子マトリックス（導電性高分子））の体積変化を小さくするためにプロトン反応を利用すること、および含窒素高分子化合物の複合によるキノン類化合物の電解液中への離脱の抑制によって、サイクル性が改善されることである。すなわち酸化還元反応に関与するイオンサイズが大きいと、活物質である高分子マトリックス（導電性高分子）の体積変化が大きい。高分子マトリックス（活物質）の体積変化が大きいと、活物質のサイクル性が保持されているのに、集電体などの活物質と接触する部位の接触抵抗が増大し、電池（電極）としてサイクル寿命が失われることになる。

【0022】この点を改善するためには、イオンサイズの小さいプロトンを利用することが有効である。プロトンはイオンサイズが小さいため、高分子マトリックス内部におけるプロトン吸脱着による高分子マトリックスの体積変化が抑制され、その結果活物質に接触する集電体

などとの接触抵抗増大を抑制することが可能である。本発明においてはプロトンを利用する物質として、含窒素化合物高分子、キノン類化合物を用い、両者を複合することにより、サイクル性の優れた電池（電極）を得ることができる。

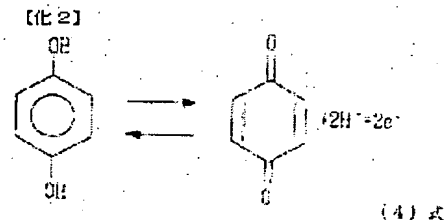
【0023】さらにキノン類化合物単独電極の場合、サイクルを重ねる毎にキノン類化合物の電解液中への拡散、電極からの離脱が生じ、この結果容量が減少し、十分なサイクル性が得られない。そこで含窒素化合物高分子を添加すると、含窒素化合物高分子の窒素原子とキノン基酸素との水素結合により、キノン類化合物の電解液中への離脱が抑制され、サイクル性が改善される。

【0024】2 容量の改善

第2の作用効果は、2電子反応をするキノン類化合物を電極活物質に利用できるため、容量が増大することである。すなわち前記（3）式によれば、容量を大きくするためには、反応関与電子数を多くするか、分子量を小さくする方法が有効である。キノン類化合物は、下記

（4）式にベンゾキノンを例として示すように、1分子あたり2電子反応をするため、1電子反応の多くの材料、例えばポリアニリンなどと比べて非常に大きな容量をもっている。

【0025】



【0026】例えばこの式（4）に示されるベンゾキノンは、分子量が108である。前記（3）式から計算すれば、重量当たりの容量は499mAh/g、体積当たりの容量は520mAh/dm³にも達する。この値は表1で示した無機材料系活物質と比べても遜色がない。

【0027】しかしながら、キノン類化合物は電子伝導性を持たず、また低分子のため電池電極中の活物質として用いた場合、経時的に電解液中に拡散してしまう。すなわち、キノン類化合物単独の活物質を用いた電極から構成された電池は、初期性能に対する性能劣化が著しくなる。したがって、大容量を有するキノン類化合物を活物質として利用するためには、キノン類化合物を電極中に固定する必要がある。

【0028】そこで、本発明においてはキノン類化合物を含窒素化合物と複合することにより、キノン類化合物のキノン基酸素と含窒素化合物高分子の窒素原子との間に水素結合が生じ、低分子のキノン類化合物を、高分子の含窒素化合物高分子に結合させて、電極中に固定化することが可能となる。したがってキノン類化合物の電解